

PAT-NO: JP02000256864A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000256864 A

TITLE: ZINC SUBSTITUTION METHOD FOR ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY  
SURFACE, SUBSTITUTION SOLUTION THEREFOR AND ALUMINUM OR  
ALUMINUM ALLOY HAVING ZINC SUBSTITUTION FILM

PUBN-DATE: September 19, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YOSHIKATA, TOSHIYUKI	N/A
OKUNO, HARUHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OKUNO CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11058763

APPL-DATE: March 5, 1999

INT-CL (IPC): C23C018/18, C23C018/31 , C25D005/44

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a zinc substitution film, or the like, giving a dense zinc substitution film having adhesion without exerting undesirable influence on an aluminum stock as the object to be treated instead of the conventional zincate treating soln.

**SOLUTION:** An aq.soln. for subjecting the surface of an aluminum stock to zinc substitution in an acidic region is prepared, the soln. contains a zinc compd. by 1 to 50 g/L expressed in terms of metallic zinc and a fluorine compd. by 0.1 to 20 g/L expressed in terms of fluorine ions in the soln., and the pH of the solution is 1 to 5. As to the method for substituting the surface of an aluminum stock with zinc, the soln. is utilized. The aluminum stock is the one forming the zinc substitution film obtd. in this way.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2000-642498

DERWENT-WEEK: 200062

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aluminum alloy has coated layer formed by zinc  
substitution through aqueous solution

PATENT-ASSIGNEE: OKUNO PHARM IND KK[OKUP]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0058763 (March 5, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 2000256864 A</u>	September 19, 2000	N/A	008	C23C 018/18

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000256864A	N/A	1999JP-0058763	March 5, 1999

INT-CL (IPC): C23C018/18, C23C018/31 , C25D005/44

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000256864A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Al or its alloy comprises skin layer formed with zinc. Zinc layer is formed by zinc substitution through aqueous solution. The aqueous solution comprises zinc compound and fluorine compound which are added to liquid by metal conversion. The amount of zinc compound is 0.1-20 g/L. The pH of liquid is 1-5.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for zinc coating method.

USE - Aluminum alloy.

ADVANTAGE - Provides minute zinc coated layer with high adherence strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ALLOY COATING LAYER FORMING ZINC SUBSTITUTE THROUGH AQUEOUS  
SOLUTION

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-194494

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The aluminum which is a water solution for carrying out the zinc permutation of aluminum or the aluminium alloy front face, carries out a zinc compound by metal zinc conversion, carries out 0.1-20 g/L content of 1-50g/L, and the fluorine compound by fluorine conversion into liquid, and is characterized by Liquid pH being 1-5, or the zinc displacing solution on the front face of an aluminium alloy.

[Claim 2] The zinc displacing solution according to claim 1 which contains further the water-soluble salt of at least one sort of metals chosen from the group which consists of iron, nickel, copper, silver, and palladium.

[Claim 3] The zinc displacing solution according to claim 1 or 2 which contains aliphatic series hydroxy acid further.

[Claim 4] The zinc displacing solution according to claim 1 to 3 which contains the water-soluble Nonion system surfactant further.

[Claim 5] The approach zinc permutes the aluminum or the aluminium alloy front face characterized by contacting aluminum or an aluminium alloy, and a zinc displacing solution according to claim 1 to 4.

[Claim 6] The approach according to claim 5 by which contact is performed by immersing aluminum or an aluminium alloy for [ 5 seconds - ] 10 minutes under 5-60 degrees C into a zinc displacing solution according to claim 1 to 4.

[Claim 7] The approach according to claim 5 or 6 aluminum or an aluminium alloy is a thin film 5 micrometers or less.

[Claim 8] The approach according to claim 5 to 7 prepare an alkali meltable mold photoresist mask in aluminum or an aluminium alloy front face beforehand, and zinc permutes this front face partially.

[Claim 9] The aluminum or the aluminium alloy which is obtained by the approach according to claim 5 to 8 and which has a zinc permutation coat.

[Claim 10] The aluminum or the aluminium alloy which has a zinc permutation coat according to claim 9 for performing direct electroplating or direct electroless deposition on a zinc permutation coat.

---

[Translation done.]

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the aluminum or the aluminium alloy which has the zinc permutation coat obtained by the displacing solution and this approach of using aluminum or an aluminium alloy front face for the approach of permuting with zinc, and this approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally it is more difficult than that this front face is [nonconductor-] easy to be etched, an acid, and lye are easy to be corroded to perform direct electroplating and electroless deposition to each front face of aluminum and an aluminium alloy. Moreover, even if it is able to form a direct plating coat, it is known that the adhesion of the coat obtained is very low.

[0003] From things, such as this, zinc permutes front faces, such as the above-mentioned aluminum, the method of performing electroless deposition and electroplating is developed after that, and it is using widely recently. Generally this zinc permutation processing is called "zincate processing", and the zinc displacing solution used for this is called "zincate processing liquid." Generally, although this zincate processing liquid uses caustic alkali of sodium 30 - 300 g/L, and a zinc oxide 10 - 30 g/L as a principal component and contains copper salt, iron salt, an organic amine compound, etc. further The passage clear from this presentation, it is strong-base nature, and this liquid had the disadvantage on which danger is followed in that handling activity, and by the processing using this liquid, the considerable amount on the front face of aluminum was corroded on the occasion of a zinc permutation, and it had the fault by which the appearance on the front face of aluminum obtained is spoiled. Furthermore, in use of the above-mentioned zincate processing liquid, thin aluminum film about 5 micrometers or less also had [thickness] the disadvantage which cannot be made into a processed object, for example. That is, in this thin film, there was a fault in which the thin film itself disappears in advance of a zinc permutation. In addition, even if the conventional zincate processing tended to use the photoresist of an alkali meltable mold for the aluminum front face made into a processed object, and tended to make the patterning mask form and it was going to perform the zinc permutation partially, this mask itself was omitted in an instant, and the desired zinc permutation was impossible.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is replaced with conventional zincate processing liquid, i.e., a strong-base nature zinc displacing solution. As opposed to the quality of the material of the photoresist mask which may be formed in the aluminum and the aluminium alloy itself which cancels entirely the fault of the various kinds mentioned above which this zincate processing liquid has, and is made especially into a processed object, or its front face It does not have a bad influence substantially but is in offering the zinc displacing solution equipped with the description which gives the advantage which conventional zincate liquid moreover has, i.e., the zinc permutation coat which is precise and has the adhesion force, which should also be called new zincate processing liquid.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to use of that the liquid which has the following specification presentation and pH can turn into a zinc displacing solution corresponding to the above-mentioned purpose as a result of repeating research wholeheartedly from the above-mentioned purpose, and this zinc displacing solution, this invention person by easy actuation The zinc permutation coat of the request excellent in the adhesion force and compactness can be formed in aluminum and an aluminium alloy front face. Moreover, this approach It came to complete this invention for the applicable thing [ thin film / aluminum ] which already wind around the partial zinc permutation through a photoresist mask a header and here.

[0006] According to this invention, it is a water solution for carrying out the zinc permutation of aluminum or the aluminium alloy front face, and the zinc displacing solution on the aluminum which carries out a zinc compound by metal zinc conversion, carries out 0.1-20 g/L content of 1-50 g/L and the fluorine compound by fluorine (F) conversion into liquid, and is characterized by Liquid pH being 1-5, or the front face of an aluminium alloy is offered.

[0007] The above-mentioned zinc displacing solution which contains further especially the water-soluble salt of at least one sort of metals chosen from the group which consists of iron, nickel, copper, silver, and palladium according to this invention; the above-mentioned zinc displacing solution which contains further above-mentioned zinc displacing solution; and the water-soluble Nonion system surfactant which contain aliphatic series hydroxy acid further is offered.

[0008] Moreover, according to this invention, the approach zinc permutes the aluminum or the aluminium alloy front face characterized by contacting aluminum or an aluminium alloy, and the above-mentioned this invention zinc displacing solution is offered.

[0009] The above-mentioned approach by which the above-mentioned contact is especially performed by immersing aluminum or an aluminium alloy for 1-5 seconds - 1-10 minutes under 5-60 degrees C into this invention zinc displacing solution according to this invention; an alkali melttable mold photoresist mask is beforehand prepared in above-mentioned approach; and the aluminum, or the aluminium alloy front face aluminum or whose aluminium alloy is a thin film 5 micrometers or less, and the above-mentioned approach zinc permutes this front face partially is offered.

[0010] Furthermore, according to this invention, the aluminum or the aluminium alloy which is obtained by the above-mentioned approach and which has the aluminum which has a zinc permutation coat or an aluminium alloy, and the above-mentioned zinc permutation coat for performing direct electroplating or direct electroless deposition on a zinc permutation coat especially is offered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] If it explains in full detail hereafter per zinc displacing solution for zinc to permute the aluminum or the aluminium alloy (for this etc. to only be called "aluminum material" below) front face concerning this invention, this liquid will contain the zinc compound and fluorine compound of the specified quantity, and will be characterized by being the water solution of pH 1-5.

[0012] In this invention zinc displacing solution, as long as the zinc compound which is one indispensable component is a water-soluble zinc compound, any are sufficient as it. As the example, a zinc sulfate, zinc nitrate, a zinc chloride, etc. can be illustrated, for example. Among this etc., a zinc sulfate is [ little effect ] for example, is suitable for the dissolution rate to the aluminum of the anion in an acid range. Zinc compounds, such as this, are good to be chosen from the range which serves as 1-50 g/L as metal zinc (Zn) concentration. When this concentration is less than 1 g/L, and there is disadvantage to which the permutation rate of a zinc metal becomes extremely slow and it becomes high concentration too much exceeding 50 g/L conversely, a permutation rate becomes quick too much, the permuted zinc particle is coarse and there is disadvantage to which the adhesion force with an aluminum material becomes low.

[0013] Moreover, the fluorine compound used as other indispensable components of this invention zinc displacing solution has the work which aluminum is dissolved [ work ] and advances a permutation with the zinc smoothly. As the example of representation, fluoric acid and ammonium hydrogendifluoride can be illustrated by comparatively little use as what may moreover dissolve aluminum in homogeneity at a moderate rate. When using the above-mentioned ammonium hydrogendifluoride, the liquid obtained

does not perform pH adjustment at all, but has suitable desired pH also for \*\*. In this invention, fluoride salts, such as lithium fluoride, a sodium fluoride, and a potassium fluoride, can also be used as the above-mentioned fluorine compound instead of the fluorine compound of the above-mentioned instantiation again. When using fluoride salts, such as this, pH of the liquid obtained may not serve as a desired acid range, separately, as a pH regulator, strong acid, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a nitric acid, can be added, or can use together the above-mentioned fluoric acid and ammonium hydrogendifluoride, and can make them the pH range of desired in that case.

[0014] Addition combination of the fluorine compounds, such as this, is carried out in the amount range which serves as 0.1 - 20 g/L as a fluorine into this invention zinc displacing solution. In order to adjust to the pH range of desired, addition of a lot of pH regulators is needed, salt concentration becomes high too much as a result, and the liquid obtained when this is less than 0.1 g/L has the disadvantage to which this invites delay of a zincy permutation rate, when a zinc permutation rate becomes slow too much and exceeds 20 g/L conversely.

[0015] It is important for this invention zinc displacing solution to adjust Liquid pH to the range of 1-5. Selection of the class of the zinc compound which is the above-mentioned indispensable component, and fluorine compound can perform adjustment of this pH, and addition of the usual alkali component can perform it if needed. Although not limited, in order not to raise the salt concentration in liquid, as for especially the alkali component for pH adjustment used here, it is desirable that they are the strong-base water solution in which pH adjustment of the request by little addition is possible, for example, a sodium-hydroxide water solution, a potassium-hydroxide water solution, aqueous ammonia, etc. When liquid presents strong acid nature (it is less than pH1) too much, there is a possibility that a permutation zinc coat may remelt in liquid. Moreover, when Liquid pH exceeds 5, there is disadvantage a permutation rate is too slow and becomes less practical [disadvantage], and there is also risk of a dissolution metal depositing further.

[0016] Since this invention zinc displacing solution controls [by using as basic liquid the liquid which contains the above-mentioned zinc compound and a fluorine compound as an indispensable component] the permutation rate of the zinc to an aluminum material front face if needed further to this (it usually promotes), it can carry out additional combination of various kinds of additive components for improving the compactness of a zinc permutation coat, homogeneity, smooth nature, etc. suitably. The water-soluble salts of at least one sort of metals chosen from the group which consists of iron, nickel, copper, silver, and palladium are contained in the component for promoting the permutation rate of this zinc. As the example, the chloride of the above-mentioned metal, a nitrate, a sulfate, etc. are mentioned, for example. Ferrous chloride, a nickel chloride, a cuprous chloride, a silver nitrate, a palladium chloride, etc. are especially included by the desirable example. This etc. may be a hydrate gestalt which usually comes to hand, and even if it uses by the one-sort independent, it can also be used together two or more sorts. The water-soluble salts of metals, such as this, can demonstrate the effectiveness of the request by the addition, i.e., the facilitatory effect of a zinc permutation rate, by adding in the amount which serves as concentration (0.0001 or more g/L) of 0.1 ppm or more as a metallic element.

Especially, the above-mentioned effectiveness can be done so by use with a more \*\*\*\* metal more nearly little than aluminum. Generally, as for about 0.5-100 ppm, iron, and nickel, it is desirable to be chosen out of the amount from which silver and palladium are served as to about 0.1-10 ppm, and copper serves as a density range of 0.1 - 10 g/L extent by metallic element conversion.

[0017] Moreover, aliphatic series hydroxy acid is included by the additive component which can control a permutation rate. As the example, a glycolic acid, a lactic acid, a malic acid, a citric acid, a tartaric acid, etc. can be illustrated, for example, and even if this etc. is independent one sort, it can be used at least two or more sorts. The addition is good to usually be chosen out of the range of 1 - 50 g/L extent into this invention displacing solution, by this, can control the permutation rate of the above-mentioned zinc moderately, and can make deposit zinc metal particles more precise.

[0018] Furthermore, a surfactant can be illustrated as an additive component which may improve the homogeneity of a zinc permutation coat, smooth nature, etc. When a deposit of precipitate, acid resistance, etc. by the reaction of the ion of a metal ion and others are taken into consideration, among

the above-mentioned surfactants, the water-soluble Nonion system surfactant is desirable. The thing of for example, an alkyl polyoxyethylene ether mold and an alkyl polyoxyethylene polyoxypropylene ether mold is contained in this water-soluble Nonion system surface active agent. Especially among this etc., alkylphenol, an ethyleneoxide addition product, a propylene oxide addition product of higher alcohol, etc. are suitable, and, as for the cloudy point, it is desirable that it is 40 degrees C or more. Even when this etc. is independent in one of them, even if it uses two or more sorts together, it can be used, by carrying out addition combination in the range of 0.1 - 3 g/L extent into this invention displacing solution, it improves the wettability to desired effectiveness, especially a desired aluminum surface of metal, raises the homogeneity of a permutation zinc coat, and can usually contribute to the eburnation of this permutation zinc coat, or smoothing of this coat front face.

[0019] this invention zinc displacing solution can be easily prepared only by only carrying out dissolution mixing of each which is added if needed [ a zinc compound, a fluorine compound, and if needed ] as an indispensable component, such as an additive component and pH regulator, underwater.

[0020] Any are sufficient as long as it has metal aluminum which may be permuted by zinc as an aluminum material made into a processed object if it explains in full detail hereafter per zinc permutation approach of the aluminum material front face by use of this invention zinc displacing solution which are obtained by carrying out like the above on the front face. Various kinds of things of even the aluminium alloy [ aluminum / high grade ] which contains alloy contents, such as copper, magnesium, and zinc, for example are widely included by this therefore. Moreover, any of the cast which especially the configuration of this material is not limited, either and fabricated by a usual tabular object (thin film-like objects, such as a film and a sheet, are included) and various kinds of usual configurations are sufficient. Moreover, not only an aluminum material independent tabular object but the aluminum coat (what was united with the substrate) fabricated according to conventional methods, such as vacuum evaporation technique and the ion plating method, on the substrate made from a ceramic or plastics is included by the above-mentioned tabular object.

[0021] Aluminum materials, such as this, can perform beforehand alkaline-degreasing processing used commonly, etching processing, desmutting processing, etc. as pretreatment on the occasion of processing by this invention zinc displacing solution.

[0022] As long as, as for the processing by this invention zinc displacing solution, this liquid and an aluminum material contact, especially the approach is not limited. Most fundamentally, the above-mentioned contact can be performed into this invention zinc displacing solution by the approach immersed in an aluminum material. It is also possible to adopt the approach of spraying a zinc displacing solution for example, on an aluminum material front face besides the above-mentioned immersion, the approach of applying, etc.

[0023] If the above-mentioned dip coating is taken for an example and explained further in full detail, the immersion conditions of the aluminum material to the inside of this invention zinc displacing solution can decide on the temperature and immersion time amount suitably according to a liquid presentation, the request thickness of a permutation zinc coat, etc. It is appropriate for solution temperature to be chosen from the range of 5-60 degrees C according to a liquid presentation, and to choose immersion time amount from the range for 5 seconds - about 10 minutes generally, according to desired thickness. Especially, as good solution temperature of workability, the range of about 20-40 degrees C which is ordinary temperature or the temperature of that neighborhood is desirable, and when adopting the temperature conditions of this range, it is desirable to adopt the immersion time amount for about 20 seconds - about 3 minutes generally. In this way, the permutation zinc coat 0.1 micrometers or more which is the request thickness of a permutation zinc coat usually required for the electroless deposition and electroplating which are mentioned later can be formed.

[0024] Moreover, at the time of immersion into this invention zinc displacing solution of the above-mentioned aluminum material, liquid can be stirred mechanically, or it is desirable to adopt the means of making the immersed aluminum material rock etc., the concentration of the ion of the zinc metal and others in the interface of a material front face and liquid can be uniformly held by this, and formation of a more uniform permutation zinc coat is attained with constant speed in this way. In addition, the

conditions of contact to the aluminum material and this invention zinc displacing solution in the case of adopting approaches other than dip coating can be made into the same thing as it which is adopted in the above-mentioned dip coating.

[0025] Especially according to this invention approach, even when thickness sets the thin aluminum film about 5 micrometers or less as the processed object as an aluminum material unlike the zincate approach using the zincate processing liquid of the conventional strong-base nature, there is no fear of disappearance by the strong base of this thin film taking place, and desired zinc permutation processing can fully be performed.

[0026] Moreover, according to this invention approach, by the conventional zincate processing, it was impossible, for example, the photoresist of an alkali meltable mold can be used for the aluminum front face made into a processed object, a patterning mask can be made to be able to form, and the approach of carrying out a zinc permutation partially can also fully carry out this front face. Especially this partial zinc permutation can be effectively used, when making an electrical circuit form on a nonconductor.

[0027] Namely, according to this invention, according to a conventional method, vacuum deposition of about 0.7 micrometers of the aluminum is carried out, for example on a ceramic Plastic solid.

Subsequently, on the aluminum coat formed, the laminating of the alkali fusibility photoresists, such as a dry film which has acidic groups, such as a carboxyl group, is carried out to a side chain. By exposing through a mask to this resist, developing and carrying out patterning of this, and enforcing the approach using this invention zinc displacing solution per [ which has the resist which is obtained further, and by which patterning was carried out ] aluminum coat A zinc permutation can be alternatively performed only into the exposed aluminum material surface part by which a mask is not carried out by the above-mentioned resist, and the zinc coat of request thickness can be made to form partially. If the resist and aluminum which performed electroless nickel plating, non-electrolyzed gold plate, etc. further, used plating coats, such as this, as the mask and used them on the partial zinc permutation coat obtained in this way are exfoliated, the circuit excellent in wirebonding nature or solder adhesion can be obtained.

[0028] ~~The thickness of the permutation zinc coat obtained by this invention approach can be freely adjusted in about 0.01 micrometers to 2.0 micrometers. Moreover, this permutation zinc coat has the outstanding conductivity etc., therefore can perform direct electroless deposition and electroplating according to a conventional method on it.~~

[0029] As this electroless deposition, various kinds of electroless deposition known conventionally is sufficient, and acidity, alkaline electroless nickel plating, alkaline radio solution coppering, etc. can be illustrated as the example. In the acid above-mentioned electroless nickel plating, use of the plating bath using reducing agents, such as a boric-acid system and a phosphoric-acid system, can also perform desired nickel plating good. Moreover, electric nickel plating using copperings, such as cyaniding coppering and copper-sulfate plating, a Watts bath, etc. as electroplating etc. is preferably employable. On the coat obtained by this electric nickel plating, electric chrome plating etc. can be given further, for example.

[0030] according to the electroless deposition and electroplating like the above, a metallic film with fanciness can be made to form on an aluminum material, and moreover, thereby, the corrosion resistance of aluminum can be boiled markedly and can be raised. Moreover, in the case of an aluminum thin film, while being able to raise the conductivity of the aluminum film sharply by performing electroless nickel plating, electric gold plate, and non-electrolyzed gold plate through this invention permutation zinc coat, adhesion force, such as solder and wirebonding, is securable.

[0031]

[Example] Although an example is hereafter given in order to explain this invention in more detail, this invention is not limited to this example. In addition, the performance evaluation of the zinc permutation coat which the processed aluminum material used for each example is as follows, and was obtained in each example is performed by the following approaches.

(1) ~~As a letter aluminum material of an aluminum material block, cleaning, alkali etching, and the thing that acted as nitric acid De Dis Matt were used for JISA6063 plate.~~

[0032] Moreover, the thin film obtained by performing cleaning processing after about 0.8-micrometer

vacuum deposition in aluminum on the alumina ceramic plate as an aluminum thin film was used.

(2) About the product sample which has each zinc permutation coat obtained in the evaluation this invention example and the example of a comparison of a zinc permutation coat Furthermore, 90 degrees C is immersed in a non-electrolyzed nickel-Lynn system plating bath (the Okuno drug industry incorporated company make, "TOPPUNI colon BL") for 30 minutes in this sample. The nickel-phosphorus plating coat with a thickness of 10 micrometers was made to form on the above-mentioned zinc permutation coat, visual observation of the appearance was carried out, and whether plating nonuniformity is accepted estimated the homogeneity of the zinc permutation coat in the above-mentioned sample. It was estimated that what a homogeneous \*\*\*\* and plating nonuniformity are accepted in in what plating nonuniformity is not accepted in had no homogeneity.

[0033] Moreover, the adhesion of a zinc permutation coat performed the cross-cut tape test after the above-mentioned radio solution nickel-phosphorus plating, and evaluated it by the residual number / 100 after tape exfoliation.

[0034]

[Examples 1-10] The specified quantity of each component shown in following Table 1 and 2 was dissolved in water, and each zinc displacing solution shown as this invention examples 1-10 was prepared. \* [Table 1]

実施例No.	1	2	3	4	5	6
成 分						
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (Zn)	4.5	10.0	13.0	2.0	9.0	3.0
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (F)	1.4	5.1	-	-	0.7	0.7
HF (55%) (F)	-	-	6.3	0.6	-	-
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Ni)	-	-	-	-	0.8	-
CuCl (Cu)	-	-	-	-	-	6.4ppm
FeCl <sub>3</sub> (Fe)	-	-	3.6	1.1	-	-
AgNO <sub>3</sub> (Ag)	-	-	-	-	-	-
PdCl <sub>2</sub> (Pd)	-	-	-	-	-	-
クエン酸	-	-	-	-	-	-
酒石酸	-	-	-	-	-	-
グルコン酸	-	-	-	-	-	-
界面活性剤	-	-	-	-	-	-
pH	3.0	3.0 <sup>※1</sup>	2.0 <sup>※1</sup>	3.0 <sup>※1</sup>	3.0	4.0

[0035] \* [Table 2]

実施例No.	7	8	9	10
成 分				
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (Zn)	1.2	7.5	3.0	1.2
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (F)	0.7	-	0.7	-
HF (55%) (F)	-	7.5	-	1.5
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Ni)	0.2	-	-	-
CuCl (Cu)	64ppm	64ppm	-	-
FeCl <sub>3</sub> (Fe)	-	-	-	-
AgNO <sub>3</sub> (Ag)	-	-	1.3ppm	-
PdCl <sub>2</sub> (Pd)	-	-	-	3ppm
クエン酸	-	20	-	-
酒石酸	-	-	3.0	-
グルコン酸	-	-	-	1.0
界面活性剤	-	-	0.2	0.5
pH	3.0	1.5 <sup>*2</sup>	3.0	3.0 <sup>*1</sup>

[0036] In addition, the numeric value (loadings) in the raw material compound of front Naka is a fluorine (F) or each metallic element conversion concentration (it is x10<sup>-3</sup> g/L which shows g/L and ppm). Moreover, as a surface active agent, the ethyleneoxide addition product (the Kao Corp. make, "emulgen 911", cloud point of 74 degrees C) of nonyl phenol was used. Furthermore, \*1 in the term of pH of front Naka is a caustic-alkali-of-sodium water solution, and \*2 are aqueous ammonia and they carry out pH adjustment, respectively.

[0037]

[The examples 1 and 2 of a comparison] Each component shown in the following table 3 was dissolved in water, and comparison zincate processing liquid was prepared. In addition, each amount of components is shown by g/L in Table 3. \* [Table 3]

比較例No.	1	2
成 分		
NaOH	150 g/L	500 g/L
ZnO	18	40
ロッシェル塩	20	30
FeCl <sub>3</sub>	8	-
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	-	12
pH		

[0038]

[The example 1 of a trial] Predetermined time immersion of each of the letter aluminum material of a block and an aluminum thin film was carried out under the predetermined temperature condition, and zinc permutation processing of each aluminum material front face was carried out at each of the zinc displacing solution obtained in the examples 1-10, and the comparison zinc displacing solution (zincate processing liquid) of the examples 1 and 2 of a comparison. About each obtained zinc permutation processing aluminum, the homogeneity of the zinc permutation and adhesion with a material were evaluated.

[0039] A result is hung up over Table 4 with the above-mentioned immersion conditions (temperature and time amount). \* [Table 4]

例No.	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
処理温度 (℃)	20	30	30	25	30	40
処理時間 (秒)	50	60	60	120	60	360
均 一 性						
ブ ロック状アルミニウム	あり	あり	あり	あり	あり	あり
アルミニウム薄膜	あり	あり	あり	あり	あり	あり
密 着 性						
ブ ロック状アルミニウム	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
アルミニウム薄膜	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

例No.	実 施 例				比 較 例	
	7	8	9	10	1	2
処理温度 (℃)	35	35	20	40	20	20
処理時間 (秒)	30	25	120	50	30	30
均 一 性						
ブ ロック状アルミニウム	あり	あり	あり	あり	なし	なし
アルミニウム薄膜	あり	あり	あり	あり	置換不能	置換不能
密 着 性						
ブ ロック状アルミニウム	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	65/100
アルミニウム薄膜	100/100	100/100	100/100	100/100	置換不能	置換不能

[0040] According to use of this invention zinc displacing solution, the zinc permutation coat obtained does not have nonuniformity, also when any of the letter aluminum of a block and an aluminum thin film are used as an aluminum material, and it excels in homogeneity, and, moreover, Table 4 shows [ of the adhesion force ] that it is [ a thing ] good. On the other hand, as shown in the example of a comparison, in use of conventional zincate processing liquid, nonuniformity occurs in one immersion, and only a coat also with the inadequate adhesion force is given in the letter aluminum of a block, and all material aluminum is eluted in processing liquid in an aluminum thin film, and it is clear that formation's of a zinc permutation coat it cannot do.

[0041]

[Example 11] Carrying out machine stirring, it was immersed for 30 seconds at 35 degrees C, and the zinc permutation coat was made to form beforehand into this invention zinc displacing solution which showed cleaning, alkali etching, and the aluminum plate of JIS6063 which acted as sulfuric-acid De Dis Matt to the example 8.

[0042] Subsequently, the plate obtained above is immersed for 30 minutes at 90 degrees C during the electroless-nickel-plating bath "the TOPPUNI colon BL" by Okuno drug industry incorporated company, a nickel-plating coat is made to form on a zinc permutation coat, electric nickel plating was performed in the cathode current density of 2 - 4 A/dm<sup>2</sup>, and the 10-micrometer nickel coat was made to form using the electric nickel-plating bath (Watts bath) which added the brightener further.

[0043] Electric chrome plating with a thickness of about 0.1 micrometers was further given in the Sargent bath on the nickel coat obtained above (cathode-current-density about 20 A/dm<sup>2</sup>).

[0044] In this way, it excelled in glossiness and the aluminum plate which had the uniform plating coat which has good corrosion resistance formed was obtained.

[0045]

[Example 12] It laminated heating the dry film (the Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make, SUNFORTAQ5036 dry film) of an alkali development mold on the substrate which has the aluminum coat of 0.7 micrometers of thickness which was made to carry out vacuum deposition of the aluminum

on 99% alumina ceramic substrate, and was obtained.

[0046] Subsequently, the mask of the last need part was carried out, it was exposed, negatives were developed in the sodium-carbonate water solution 1%, the exposure part was removed, and the aluminum coat was exposed into the non-mask part.

[0047] It was immersed in this invention zinc displacing solution which prepared the substrate which has the aluminum coat which was obtained above, and which was exposed partially in the example 7 for 30 seconds at 30 degrees C, and about 0.3-micrometer zinc permutation coat was made to form on the above-mentioned exposed part.

[0048] Furthermore, immersion processing was carried out for 15 minutes at 85 degrees C, and the nickel-Lynn coat with a thickness of about 3 micrometers was made to form on the above-mentioned zinc permutation coat during the Okuno Pharmaceuticals industrial stock type firm make and an acid electroless-nickel-plating bath "ICP NIKORON USD."

[0049] Finally the processing substrate obtained above is immersed for 15 minutes at 65 degrees C into the permutation mold radio solution liquid gilding "MUDEN noble AU" (it has Neutrality pH) by Okuno drug industry incorporated company. The plating coat with a thickness of about 0.5 micrometers which was made to carry out permutation golden coat formation, and was obtained after that is used as a mask on the above-mentioned nickel-Lynn coat. The dry film and aluminum thin film of a mask part were exfoliated using the caustic-alkali-of-sodium water solution 3%, and the alumina ceramic substrate which has an aluminum-nickel-golden coat as an electric conduction circuit where the request was patternized was obtained.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256864

(P2000-256864A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 2 3 C 18/18		C 2 3 C 18/18	4 K 0 2 2
	18/31	18/31	Z 4 K 0 2 4
C 2 5 D 5/44		C 2 5 D 5/44	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-58763	(71) 出願人	591021028 奥野製薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号
(22) 出願日	平成11年3月5日 (1999.3.5)	(72) 発明者	芳片 敏之 大阪府大阪市鶴見区放出東1-10-25 奥野製薬工業株式会社第一工場内
		(72) 発明者	奥野 晴彦 大阪府大阪市中央区道修町4-7-10 奥野製薬工業株式会社内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム又はアルミニウム合金表面の亜鉛置換方法、そのための置換液及び亜鉛置換皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金

(57) 【要約】

【課題】 従来のジンケート処理液に代わり、被処理対象とするアルミニウム素材に悪影響を与えず、緻密で密着力のある亜鉛置換皮膜を与える亜鉛置換液等を提供。

【解決手段】 酸性領域でアルミニウム素材表面を亜鉛置換するための水溶液であって、液中に亜鉛化合物を金属亜鉛換算で1~50 g/L及びフッ素化合物をフッ素イオン換算で0.1~20 g/L含有し、液pHが1~5であるアルミニウム素材表面の亜鉛置換液；該液を利用してアルミニウム素材表面を亜鉛で置換する方法；及びかくして得られる亜鉛置換皮膜を有するアルミニウム素材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム又はアルミニウム合金表面を亜鉛置換するための水溶液であって、液中に亜鉛化合物を金属亜鉛換算で1～50 g/L及びフッ素化合物をフッ素換算で0.1～20 g/L含有し、液pHが1～5であることを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金表面の亜鉛置換液。

【請求項2】 鉄、ニッケル、銅、銀及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の水溶性塩を更に含有する請求項1に記載の亜鉛置換液。

【請求項3】 脂肪族オキシカルボン酸を更に含有する請求項1又は2に記載の亜鉛置換液。

【請求項4】 水溶性ノニオン系界面活性剤を更に含有する請求項1～3のいずれかに記載の亜鉛置換液。

【請求項5】 アルミニウム又はアルミニウム合金と請求項1～4のいずれかに記載の亜鉛置換液とを接触させることを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金表面を亜鉛で置換する方法。

【請求項6】 接触が、請求項1～4のいずれかに記載の亜鉛置換液中にアルミニウム又はアルミニウム合金を、5～60℃下に5秒～10分間浸漬することにより行なわれる請求項5に記載の方法。

【請求項7】 アルミニウム又はアルミニウム合金が、5μm以下の薄膜である請求項5又は6に記載の方法。

【請求項8】 アルミニウム又はアルミニウム合金表面に予めアルカリ可溶型フォトレジストマスクを設けて、該表面を部分的に亜鉛で置換する請求項5～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 請求項5～8のいずれかに記載の方法によって得られる、亜鉛置換皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項10】 亜鉛置換皮膜上に直接電気メッキ又は直接無電解メッキを行なうための請求項9に記載の、亜鉛置換皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金表面を亜鉛で置換する方法、該方法のために用いる置換液及び該方法により得られる亜鉛置換皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルミニウム及びアルミニウム合金の各表面に直接電気メッキや無電解メッキを施すことは、該表面が不導体化され易いこと、酸、アルカリ液により腐食され易いこと等より、一般には困難である。また直接メッキ皮膜が形成できたとしても、得られる皮膜の密着性は非常に低いものであることが知られている。

【0003】之等のことより、最近、上記アルミニウム

等の表面を亜鉛で置換し、その後、無電解メッキや電気メッキを行なう方法が開発され、広く実用されつつある。かかる亜鉛置換処理は、一般に「ジンケート処理」と呼ばれており、これに用いられる亜鉛置換液は、「ジンケート処理液」と呼ばれている。該ジンケート処理液は、一般に、苛性ソーダ30～300 g/L及び酸化亜鉛10～30 g/Lを主成分とし、更に銅塩、鉄塩、有機アミン化合物等を含むものであるが、この組成から明らかな通り、該液は強アルカリ性であり、その取扱い作業には危険性が伴われる不利があり、また該液を用いた処理では、亜鉛置換の際にアルミニウム表面の相当量が腐食され、得られるアルミニウム表面の外観が損なわれる欠点があった。更に、上記ジンケート処理液の利用では、例えば膜厚が約5μm程度以下の薄いアルミニウム膜は被処理対象とすることができない不利もあった。即ち、かかる薄膜では、亜鉛置換に先だてて薄膜自体が消失してしまう欠点があった。加えて、従来のジンケート処理は、被処理対象とするアルミニウム表面にアルカリ可溶型のフォトレジストを用いてパターンングマスクを形成させ、部分的に亜鉛置換を行なおうとしても、該マスク自体が瞬時に脱落して、所望の亜鉛置換は不可能なものであった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のジンケート処理液、即ち強アルカリ性亜鉛置換液に代わって、該ジンケート処理液の有する上述した各種の欠点を悉く解消し、特に被処理対象とするアルミニウム及びアルミニウム合金自体やその表面に形成され得るフォトレジストマスク等の材質に対しては、実質的に悪影響を与えず、しかも従来のジンケート液の有する利点、即ち緻密で密着力のある亜鉛置換皮膜を与える特徴を備えた、新しいジンケート処理液ともいべき亜鉛置換液を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記目的より鋭意研究を重ねた結果、下記特定組成及びpHを有する液が、上記目的に合致する亜鉛置換液となり得ること及び該亜鉛置換液の利用によれば、簡単な操作で、密着力及び緻密性に優れた所望の亜鉛置換皮膜をアルミニウム及びアルミニウム合金表面に形成でき、しかもこの方法は、アルミニウム薄膜についてや、フォトレジストマスクを介した部分的亜鉛置換にもうまく適用できることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0006】本発明によれば、アルミニウム又はアルミニウム合金表面を亜鉛置換するための水溶液であって、液中に亜鉛化合物を金属亜鉛換算で1～50 g/L及びフッ素化合物をフッ素(F)換算で0.1～20 g/L含有し、液pHが1～5であることを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金表面の亜鉛置換液が提供される。

【0007】特に、本発明によれば、鉄、ニッケル、銅、銀及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の水溶性塩を更に含有する上記亜鉛置換液；脂肪族オキシカルボン酸を更に含有する上記亜鉛置換液；及び水溶性ノニオン系界面活性剤を更に含有する上記亜鉛置換液が提供される。

【0008】また、本発明によれば、アルミニウム又はアルミニウム合金と上記本発明亜鉛置換液とを接触させることを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金表面を亜鉛で置換する方法が提供される。

【0009】特に、本発明によれば、上記接触が、本発明亜鉛置換液中にアルミニウム又はアルミニウム合金を、5～60℃下に5秒～10分間浸漬することにより行なわれる上記方法；アルミニウム又はアルミニウム合金が、5μm以下の薄膜である上記方法；及びアルミニウム又はアルミニウム合金表面に予めアルカリ可溶型フォトリソマスクを設けて、該表面を部分的に亜鉛で置換する上記方法が提供される。

【0010】更に、本発明によれば、上記方法によって得られる、亜鉛置換皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金、特に、亜鉛置換皮膜上に直接電気メッキ又は直接無電解メッキを行なうための上記亜鉛置換皮膜を有するアルミニウム又はアルミニウム合金が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるアルミニウム又はアルミニウム合金（以下之等を単に「アルミニウム素材」という）表面を亜鉛で置換するための亜鉛置換液につき詳述すれば、該液は所定量の亜鉛化合物及びフッ素化合物を含有し且つpH1～5の水溶液であることを特徴とする。

【0012】本発明亜鉛置換液において、一方の必須成分である亜鉛化合物は、水溶性の亜鉛化合物であればいずれでもよい。その具体例としては、例えば硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛等を例示できる。之等の内では、酸性域における陰イオンのアルミニウムに対する溶解速度に影響の少ない、例えば硫酸亜鉛が好適である。之等の亜鉛化合物は、金属亜鉛（Zn）濃度として1～50g/Lとなる範囲から選択されるのがよい。該濃度が1g/Lを下回る場合、亜鉛金属の置換速度が極端に遅くなる不利があり、逆に50g/Lを越えてあまりに高濃度となると置換速度が速くなりすぎて、置換された亜鉛粒子が粗雑でアルミニウム素材との密着性が低くなる不利がある。

【0013】また、本発明亜鉛置換液の他の必須成分とするフッ素化合物は、アルミニウムを溶解してその亜鉛との置換をスムーズに進行させる働きを有する。その代表例としては、比較的少量の使用で適度の速度でしかも均一にアルミニウムを溶解させ得るものとして、例えばフッ酸や二フッ化水素アンモニウムを例示できる。上記

二フッ化水素アンモニウムを利用する場合、得られる液は何らpH調整を行わずとも所望の適当なpHを有するものとなる。本発明ではまた、上記例示のフッ素化合物の代わりに、例えばフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム等のフッ化物塩も上記フッ素化合物として使用することができる。之等のフッ化物塩を用いる場合、得られる液のpHは所望の酸性域とならない場合があり、その場合は、別個にpH調整剤として、例えば塩酸、硫酸、硝酸等の強酸を添加したり、上記フッ酸、二フッ化水素アンモニウムを併用して、所望のpH範囲とすることができる。

【0014】之等フッ素化合物は、本発明亜鉛置換液中に、フッ素として0.1～20g/Lとなる量範囲で添加配合される。これが0.1g/Lを下回る場合、得られる液は、亜鉛置換速度が遅くなりすぎ、逆に20g/Lを越える場合は、所望のpH範囲に調整するために多量のpH調整剤の添加が必要となり、結果的に塩濃度が高くなりすぎ、これが亜鉛の置換速度の遅延を招く不利がある。

【0015】本発明亜鉛置換液は、液pHを1～5の範囲に調整されることが重要である。このpHの調整は上記必須成分である亜鉛化合物及びフッ素化合物の種類の選択により行なうことができ、また必要に応じて、通常アルカリ成分の添加により行なうことができる。ここで用いられるpH調整のためのアルカリ成分は、特に限定されるものではないが、液中の塩濃度を上昇させないためには、少量の添加で所望のpH調整が可能な強アルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水等であるのが好ましい。液があまりに強酸性（pH1を下回る）を呈する場合は、置換亜鉛皮膜が液中に再溶解するおそれがある。また液pHが5を越える場合は、置換速度が遅すぎて実用的でなくなる不利があり、更に溶解金属が析出する危険もある。

【0016】本発明亜鉛置換液は、上記亜鉛化合物及びフッ素化合物を必須成分として含む液を基本液として、これに更に必要に応じて、アルミニウム素材表面への亜鉛の置換速度をコントロール（通常促進）するためや、亜鉛置換皮膜の緻密性、均一性、平滑性等を改善するための、各種の添加剤成分を適宜追加配合することができる。かかる亜鉛の置換速度を促進するための成分には、例えば鉄、ニッケル、銅、銀及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の水溶性塩類が含まれる。その例としては、例えば上記金属の塩化物、硫酸塩、硫酸塩等が挙げられる。特に好ましい具体例には、塩化第一鉄、塩化ニッケル、塩化第一銅、硝酸銀、塩化パラジウム等が含まれる。之等は、通常入手される水和物形態であってもよく、1種単独で用いても、また2種以上併用することもできる。之等金属の水溶性塩類は、金属元素として0.1ppm以上の濃度（0.000

1 g/L以上)となる量で添加することにより、その添加による所望の効果、即ち亜鉛置換速度の促進効果を発揮し得る。特に、アルミニウムよりも貴な金属程、少量の使用で上記効果を奏することができる。一般には、例えば金属元素換算で銀、パラジウムは0.1~10 ppm程度、銅は0.5~100 ppm程度、鉄、ニッケルは0.1~10 g/L程度の濃度範囲となる量から選ばれるのが好ましい。

【0017】また、置換速度をコントロールし得る添加剤成分には、脂肪族オキシカルボン酸類が含まれる。10  
その例としては、例えばグリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸等を例示でき、之等は1種単独でも、2種以上でも利用できる。その添加量は、通常本発明置換液中に1~50 g/L程度の範囲から選ばれるのがよく、これによって、上記亜鉛の置換速度を適度にコントロールし得、また析出亜鉛金属粒子をより緻密なものとする事ができる。

【0018】更に、亜鉛置換皮膜の均一性、平滑性等を向上し得る添加剤成分としては、界面活性剤を例示することができる。金属イオンその他のイオン類との反応による沈殿物の析出や耐酸性等を考慮すると、上記界面活性剤の内では、水溶性ノニオン系界面活性剤が好ましい。かかる水溶性ノニオン系界面活性剤には、例えばアルキルポリオキシエチレンエーテル型、アルキルポリオキシエチレンポリオキシプロピレンエーテル型のものが含まれる。之等の内では、特にアルキルフェノールや高級アルコールのエチレンオキサイド付加物及び/又はプロピレンオキサイド付加物等が好適であり、その曇点は40℃以上であるのが好ましい。之等はその1種を単独でも2種以上を併用しても利用することができ、通常、本発明置換液中に0.1~3 g/L程度の範囲で添加配合することにより、所望の効果、特にアルミニウム金属表面に対する濡れ性を改善して、置換亜鉛皮膜の均一性を向上させ、該置換亜鉛皮膜の緻密化や該皮膜表面の平滑化に寄与し得る。

【0019】本発明亜鉛置換液は、必須成分としての亜鉛化合物及びフッ素化合物及び必要に応じて添加される添加剤成分、pH調整剤等のそれぞれを、単に水中に溶解混合するのみで容易に調製することができる。

【0020】以下、上記の如くして得られる本発明亜鉛置換液の利用によるアルミニウム素材表面の亜鉛置換方法につき詳述すれば、被処理対象とするアルミニウム素材としては、亜鉛と置換され得る金属アルミニウムをその表面に有するものであればいずれでもよい。これには、従って高純度アルミニウムから、例えば銅、マグネシウム、亜鉛等の合金成分を含有するアルミニウム合金までの各種のものが広く包含される。また、該素材の形状も特に限定されるものではなく、通常の板状物(フィルム、シート等の薄膜状物を含む)や各種の形状に成形された成型品のいずれでもよい。また、上記板状物に

は、アルミニウム素材単独の板状物に限らず、例えばセラミックやプラスチック製の基板上に真空蒸着法やイオンプレーティング法等の常法に従って成形されたアルミニウム皮膜(基板と一体化されたもの)も包含される。

【0021】之等のアルミニウム素材は、本発明亜鉛置換液による処理に際しては、予め前処理として、慣用されるアルカリ脱脂処理、エッチング処理、スマット除去処理等を施すことができる。

【0022】本発明亜鉛置換液による処理は、該液とアルミニウム素材とが接触する限り、その方法は特に限定されるものではない。上記接触は、最も基本的には、本発明亜鉛置換液中にアルミニウム素材を浸漬する方法により行ない得る。上記浸漬以外にも、例えばアルミニウム素材表面に亜鉛置換液を噴霧する方法、塗布する方法等を採用することも可能である。

【0023】上記浸漬法を例にとり、更に詳述すれば、本発明亜鉛置換液中へのアルミニウム素材の浸漬条件は、液組成、置換亜鉛皮膜の所望厚さ等に応じて、その温度及び浸漬時間を適宜決定することができる。一般には、液組成に応じて、液温は5~60℃の範囲から選択され、所望の膜厚に応じて浸漬時間を5秒~10分程度の範囲から選ばれるのが適当である。特に、作業性のよい液温としては、常温又はその付近の温度である20~40℃程度の範囲が好ましく、この範囲の温度条件を採用する場合には、一般に約20秒~3分程度の浸漬時間を採用するのが好ましい。かくして、通常、後述する無電解メッキや電気メッキに必要な置換亜鉛皮膜の所望膜厚である0.1 μm以上の置換亜鉛皮膜が形成できる。

【0024】また、上記アルミニウム素材の本発明亜鉛置換液中への浸漬時には、液を機械的に攪拌したり、浸漬するアルミニウム素材を揺動させる等の手段を採用するのが好ましく、これによって素材表面と液との界面での亜鉛金属その他のイオンの濃度を一定に保持することができ、かくして一定速度で、より均一な置換亜鉛皮膜の形成が可能となる。尚、浸漬法以外の方法を採用する場合の、アルミニウム素材と本発明亜鉛置換液との接触の条件は、上記浸漬法において採用されるそれと同様のものとする事ができる。

【0025】特に本発明方法によれば、従来の強アルカリ性のジネケート処理液を用いるジネケート処理法とは異なって、アルミニウム素材として、例えば膜厚が5 μm程度以下の薄いアルミニウム膜を被処理対象とする場合でも、該薄膜の強アルカリによる消失が起こる心配はなく、十分に所望の亜鉛置換処理を行ない得る。

【0026】また、本発明方法によれば、従来のジネケート処理では不可能であった、例えば被処理対象とするアルミニウム表面にアルカリ可溶型のフォトレジストを用いてパターニングマスクを形成させ、該表面を部分的に亜鉛置換する方法も充分に実施可能である。かかる部分的亜鉛置換は、特に不導体上に電気回路を形成させる

場合等に有効に利用することができる。

【0027】即ち、本発明によれば、例えばセラミック成形体上に常法に従いアルミニウムを約0.7 $\mu$ m程度真空蒸着させ、次いで形成されるアルミニウム皮膜上に、側鎖にカルボキシル基等の酸性基を有するドライフィルム等のアルカリ可溶性フォトリソレジストを積層し、該レジストにマスクを介して露光し、これを現像してパターンニングし、更に得られるパターンニングされたレジストを有するアルミニウム皮膜につき本発明亜鉛置換液を用いた方法を実施することによって、上記レジストでマスクされていない露出されたアルミニウム素材表面部分にのみ選択的に亜鉛置換を行なって、所望膜厚の亜鉛皮膜を部分的に形成させることができる。かくして得られる部分的亜鉛置換皮膜上に、更に無電解ニッケルメッキや無電解金メッキ等を行ない、之等メッキ皮膜をマスクとして、用いたレジスト及びアルミニウムを剥離すれば、ワイヤボンディング性やはんだ密着性に優れた回路を得ることができる。

【0028】本発明方法により得られる置換亜鉛皮膜の膜厚は、約0.01 $\mu$ m～2.0 $\mu$ mの範囲で自由に調節することができる。また、該置換亜鉛皮膜は優れた導電性等を有しており、従って、その上に常法に従い直接無電解メッキや電気メッキを施すことができる。

【0029】かかる無電解メッキとしては、従来より知られている各種の無電解メッキでよく、その例としては酸性、アルカリ性の無電解ニッケルメッキ、アルカリ性無電解銅メッキ等を例示できる。上記酸性無電解ニッケルメッキにおいては、ホウ酸系、リン酸系等の還元剤を用いたメッキ浴の利用によっても良好に所望のニッケルメッキを行ない得る。また、電気メッキとしては、青化銅メッキ、硫酸銅メッキ等の銅メッキや、ワット浴等を用いた電気ニッケルメッキ等を好ましく採用できる。かかる電気ニッケルメッキにより得られる皮膜上には、更に例えば電気クロムメッキ等を施すことができる。

【0030】上記の如き無電解メッキ及び電気メッキによれば、アルミニウム素材上に装飾性のある金属皮膜を形成させることができ、しかもこれによりアルミニウムの耐食性を格段に向上させることができる。また、アル

ミニウム薄膜の場合には、本発明置換亜鉛皮膜を介して例えば無電解ニッケルメッキ、電気金メッキ、無電解金メッキを施すことにより、アルミニウム膜の導電性を大幅に向上させることができると共に、はんだ及びワイヤボンディング等の密着力を確保することができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を更に詳しく説明するため実施例を挙げるが、本発明はこの例に限定されるものではない。尚、各例に用いた被処理アルミニウム素材は次のものであり、また各例で得られた亜鉛置換皮膜の性能評価は、以下の方法で行なったものである。

(1) アルミニウム素材

ブロック状アルミニウム素材としては、JISA6063板材を、脱脂、アルカリエッチング、硝酸デスマットしたものをを用いた。

【0032】また、アルミニウム薄膜としては、アルミナセラミック板上にアルミニウムを約0.8 $\mu$ m真空蒸着後、脱脂処理を行なって得られた薄膜を使用した。

(2) 亜鉛置換皮膜の評価

本発明実施例及び比較例で得られた各亜鉛置換皮膜を有する製品試料について、更に該試料を無電解ニッケルリン系メッキ浴（奥野製薬工業株式会社製、「トップニコロンBL」）に90℃、30分間浸漬して、上記亜鉛置換皮膜上に厚さ10 $\mu$ mのニッケルリンメッキ皮膜を形成させ、その外観を目視観察し、メッキムラが認められるか否かにより、上記試料における亜鉛置換皮膜の均一性を評価した。メッキムラの認められないものを均一性あり、メッキムラの認められるものを均一性なしと評価した。

【0033】また、亜鉛置換皮膜の密着性は、上記無電解ニッケルリンメッキ後にクロスカットテープ試験を行ない、テープ剥離後の残存個数/100により評価した。

【0034】

【実施例1～10】下記表1及び表2に示す各成分の所定量を水に溶解させて、本発明実施例1～10として示す各亜鉛置換液を調製した。★

【表1】

実施例No.	1	2	3	4	5	6
成 分						
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (Zn)	4.5	10.0	13.0	2.0	9.0	3.0
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (F)	1.4	5.1	-	-	0.7	0.7
HF (55%) (F)	-	-	6.3	0.6	-	-
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Ni)	-	-	-	-	0.8	-
CuCl (Cu)	-	-	-	-	-	6.4ppm
FeCl <sub>3</sub> (Fe)	-	-	3.6	1.1	-	-
AgNO <sub>3</sub> (Ag)	-	-	-	-	-	-
PdCl <sub>2</sub> (Pd)	-	-	-	-	-	-
クエン酸	-	-	-	-	-	-
酒石酸	-	-	-	-	-	-
グルコン酸	-	-	-	-	-	-
界面活性剤	-	-	-	-	-	-
pH	3.0	3.0 <sup>※1</sup>	2.0 <sup>※1</sup>	3.0 <sup>※1</sup>	3.0	4.0

【0035】★

【表2】

実施例No.	7	8	9	10
成 分				
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (Zn)	1.2	7.5	3.0	1.2
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (F)	0.7	-	0.7	-
HF (55%) (F)	-	7.5	-	1.5
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (Ni)	0.2	-	-	-
CuCl (Cu)	64ppm	64ppm	-	-
FeCl <sub>3</sub> (Fe)	-	-	-	-
AgNO <sub>3</sub> (Ag)	-	-	1.3ppm	-
PdCl <sub>2</sub> (Pd)	-	-	-	3ppm
クエン酸	-	20	-	-
酒石酸	-	-	3.0	-
グルコン酸	-	-	-	1.0
界面活性剤	-	-	0.2	0.5
pH	3.0	1.5 <sup>※2</sup>	3.0	3.0 <sup>※1</sup>

【0036】尚、表中の原料化合物における数値（配合量）は、フッ素（F）又は各金属元素換算濃度（g/L、ppmを表示しているものは $\times 10^{-3}$  g/L）である。また、界面活性剤としては、ノニルフェノールのエチレンオキサイド付加物（花王株式会社製、「エマルゲン911」、雲点74℃）を用いた。更に、表中のpH 40の項における※1は、苛性ソーダ水溶液で、※2はアンモニア水で、それぞれpH調整したものである。\*

\*【0037】

【比較例1及び2】下記表3に示す各成分を水に溶解して、比較ジンケート処理液を調製した。尚、表3において各成分量はg/Lで示される。★

【表3】

比較例No.	1	2
成 分		
NaOH	150 g/L	500 g/L
ZnO	18	40
ロッシェル塩	20	30
FeCl <sub>3</sub>	8	-
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	-	12
pH		

30

【0038】

【試験例1】実施例1～10で得た亜鉛置換液及び比較例1及び2の比較亜鉛置換液（ジンケート処理液）のそれぞれに、ブロック状アルミニウム素材及びアルミニウム薄膜のそれぞれを、所定温度条件下に所定時間浸漬して、各アルミニウム素材表面を亜鉛置換処理した。得られた各亜鉛置換処理アルミニウムについて、その亜鉛置換の均一性及び素材との密着性を評価した。

【0039】結果を、上記浸漬条件（温度及び時間）と共に、表4に掲げる。★

【表4】

11

12

例No.	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
処理温度 (°C)	20	30	30	25	30	40
処理時間 (秒)	50	60	60	120	60	360
均 一 性						
ブロック状アルミニウム	あり	あり	あり	あり	あり	あり
アルミニウム薄膜	あり	あり	あり	あり	あり	あり
密 着 性						
ブロック状アルミニウム	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
アルミニウム薄膜	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

例No.	実 施 例				比 較 例	
	7	8	9	10	1	2
処理温度 (°C)	35	35	20	40	20	20
処理時間 (秒)	30	25	120	50	30	30
均 一 性						
ブロック状アルミニウム	あり	あり	あり	あり	なし	なし
アルミニウム薄膜	あり	あり	あり	あり	置換不能	置換不能
密 着 性						
ブロック状アルミニウム	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	65/100
アルミニウム薄膜	100/100	100/100	100/100	100/100	置換不能	置換不能

【0040】表4より、本発明亜鉛置換液の利用によれば、得られる亜鉛置換皮膜は、アルミニウム素材としてブロック状アルミニウム及びアルミニウム薄膜のいずれを用いた場合も、ムラがなく均一性に優れ、しかも密着力の良好なものであることがわかる。これに対して、比較例に示すように、従来のジンケート処理液の利用では、ブロック状アルミニウムにおいては、一回の浸漬ではムラが発生し、密着力も不十分な皮膜しか与えず、またアルミニウム薄膜においては素材アルミニウムが全て処理液中に溶出してしまい、亜鉛置換皮膜の形成はできないことが明らかである。

【0041】

【実施例11】予め脱脂、アルカリエッチング、硫酸デスマットしたJIS6063のアルミニウム板材を、実施例8に示した本発明亜鉛置換液中に、機械攪拌しながら、35°Cで30秒間浸漬して、亜鉛置換皮膜を形成させた。

【0042】次いで、上記で得られた板材を、奥野製薬工業株式会社製無電解ニッケルメッキ浴「トップニコロンBL」中に、90°Cで30分間浸漬して、亜鉛置換皮膜上にニッケルメッキ皮膜を形成させ、更に光沢剤を添加した電気ニッケルメッキ浴（ワット浴）を用いて、2～4A/dm<sup>2</sup>の陰極電流密度にて電気ニッケルメッキを施し、10μmのニッケル皮膜を形成させた。

【0043】上記で得られたニッケル皮膜上に更にサージェント浴にて厚さ約0.1μmの電気クロムメッキを施した（陰極電流密度約20A/dm<sup>2</sup>）。

【0044】かくして、光沢性に優れ、良好な耐食性を\*50

\*有する均一なメッキ皮膜を形成されたアルミニウム板を得た。

【0045】

【実施例12】99%アルミナセラミック基板上にアルミニウムを真空蒸着させて得られた膜厚0.7μmのアルミニウム皮膜を有する基板上に、アルカリ現像型のドライフィルム（旭化成工業株式会社製、SUNFORTAQ5036ドライフィルム）を加熱しながらラミネートした。

【0046】次いで、最終必要部分をマスクして露光し、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像して露光部分を除去し、非マスク部分にアルミニウム皮膜を露出させた。

【0047】上記で得られた部分的に露出したアルミニウム皮膜を有する基板を、実施例7で調製した本発明亜鉛置換液に、30°Cで30秒間浸漬して、上記露出部分上に約0.3μmの亜鉛置換皮膜を形成させた。

【0048】更に、奥野製薬工業株式会社製、酸性無電解ニッケルメッキ浴「ICPニコロンUSD」中に、85°Cで15分間浸漬処理して、上記亜鉛置換皮膜上に厚さ約3μmのニッケルーリン皮膜を形成させた。

【0049】上記で得られた処理基板を、最終的に、奥野製薬工業株式会社製置換型無電解金メッキ液「ムデンノーブルAU」（中性pHを有する）中に、65°Cで15分間浸漬して、上記ニッケルーリン皮膜上に厚さ約0.5μmの置換金皮膜形成させ、その後、得られたメッキ皮膜をマスクとして、3%苛性ソーダ水溶液を用いて、マスク部分のドライフィルムとアルミニウム薄膜とを剥離して、所望のパターン化された導電回路としてのアルミニウム-ニッケルー金皮膜を有するアルミナセラ

ミック基板を得た。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA32 BA08 BA14 BA25  
CA03 CA08 CA16 CA17 CA23  
DA03  
4K024 AA02 AA03 AA09 AB02 BA06  
BC01 DA04 DA08 FA05 GA01